

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-113484

(43)Date of publication of application : 02.05.1997

(51)Int.Cl.

G01N 27/419

G01N 27/41

G01N 27/416

(21)Application number : 07-272826

(71)Applicant : NGK INSULATORS LTD

(22)Date of filing : 20.10.1995

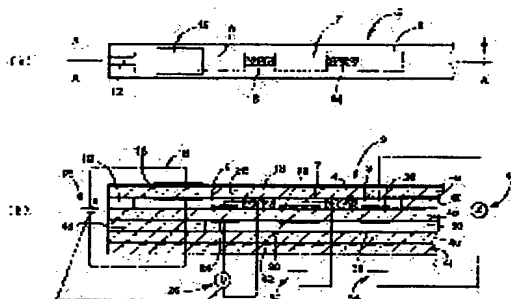
(72)Inventor : KATO NOBUHIDE  
INA NORIYUKI  
WATANABE HIROSHI  
MURASE TAKAO

## (54) METHOD AND APPARATUS FOR MEASURING SPECIFIC GAS COMPONENT IN GAS TO BE MEASURED

(57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a method and an apparatus for measuring the oxygen concentration of a gas to be measured continuously and accurately for a long time even if the oxygen concentration is increased.

**SOLUTION:** A gas to be measured is introduced to a first processing zone 6 and the partial pressure of oxygen in the atmosphere is lowered to a level allowing control of the partial pressure of oxygen in second processing zone 7 by means of first electrochemical pump cells 4a, 16, 18. It is then introduced to the second processing zone 7 and oxygen in the atmosphere is pumped up by means of second electrochemical pump cells 4c, 28, 30 and the partial pressure of oxygen in the atmosphere is controlled to a level substantially having no effect on the measurement of the component of gas. Subsequently, it is introduced to a second processing zone 8 where the oxygen, being produced through reduction or decomposition of component gas to be measured, is pumped up by means of third electrochemical pump cells 4c, 36, 38. Quantity of the gas component is determined based on the pump current of third electrochemical pump cell 4c, 36, 38.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 26.08.1997

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3050781

[Date of registration] 31.03.2000

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-113484

(43) 公開日 平成9年(1997)5月2日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

G 0 1 N 27/419  
27/41  
27/416

識別記号

庁内整理番号

F I

G 0 1 N 27/46

技術表示箇所

3 2 7 Z  
3 2 5 N  
3 2 7 E  
3 2 7 B  
3 3 1

審査請求 未請求 請求項の数23 O L (全 16 頁)

(21) 出願番号

特願平7-272826

(22) 出願日

平成7年(1995)10月20日

(71) 出願人 000004064

日本碍子株式会社

愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号

(72) 発明者 加藤 伸秀

愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日

本碍子株式会社内

(72) 発明者 伊奈 紀之

愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日

本碍子株式会社内

(72) 発明者 渡邊 泰士

愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日

本碍子株式会社内

(74) 代理人 弁理士 中島 三千雄 (外2名)

最終頁に続く

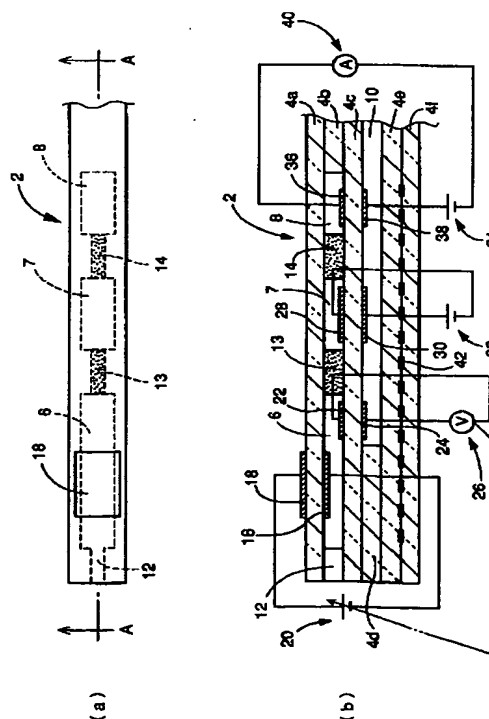
(54) 【発明の名称】 被測定ガス中の所定ガス成分の測定方法及び測定装置

(57) 【要約】

(修正有)

【課題】 被測定ガス中の酸素濃度が高くなっても、連続的に応答性よく、且つ長時間正確に測定可能な測定方法及び測定装置の提供。

【解決手段】 被測定ガスを、第一の処理ゾーン6に導き、第一の電気化学的ポンプセル4a、16、18にて、その雰囲気中の酸素分圧を、次の第二の処理ゾーン7で酸素分圧の制御を行ない得るに充分な程度まで低下せしめた後、第二の処理ゾーン7に導き、雰囲気中の酸素を第二の電気化学的ポンプセル4c、28、30にて汲み出し、該雰囲気中の酸素分圧を、被測定ガス成分量の測定に実質的に影響がない低い酸素分圧値に制御せしめた後、第三の処理ゾーン8に導き、前記被測定ガス成分を還元乃至は分解せしめた際に発生する酸素を第三の電気化学的ポンプセル4c、36、38にて汲み出し、該第三の電気化学的ポンプセルのポンプ電流の検出値より、被測定ガス成分量を求める。



**【特許請求の範囲】**

【請求項1】 外部の被測定ガス存在空間より、測定されるべき結合酸素を有する被測定ガス成分を含む被測定ガスを、所定の拡散抵抗の下に第一の処理ゾーンに導き、該第一の処理ゾーンにおいて、第一の電気化学的ポンプセルによる酸素のポンピング作用にて酸素を汲み出し、該第一の処理ゾーン内の雰囲気中の酸素分圧を、次の第二の処理ゾーンにおいて酸素分圧の制御を行ない得るに充分な程度まで低下せしめた後、所定の拡散抵抗の下に第二の処理ゾーンに導き入れ、該第二の処理ゾーンにおいて、更に雰囲気中の酸素を第二の電気化学的ポンプセルにて汲み出すことにより、該雰囲気中の酸素分圧を、被測定ガス成分量の測定に実質的に影響がない低い酸素分圧値に制御せしめ、更にその後、所定の拡散抵抗の下に第三の処理ゾーンに導き、該第三の処理ゾーンにおいて、該第二の処理ゾーンから導かれた雰囲気中の前記被測定ガス成分を還元乃至は分解せしめ、その際に発生する酸素を第三の電気化学的ポンプセルにて汲み出すことにより、該第三の電気化学的ポンプセルに流れるポンプ電流を検出して、その検出値より被測定ガス中の被測定ガス成分量を求めることを特徴とする被測定ガス中の所定ガス成分の測定方法。

【請求項2】 前記第一、第二及び第三の電気化学的ポンプセルが、それぞれ所定の温度に加熱せしめられる請求項1記載の被測定ガス中の所定ガス成分の測定方法。

【請求項3】 外部の被測定ガス存在空間より、測定されるべき結合酸素を有する被測定ガス成分を含む被測定ガスを、所定の拡散抵抗の下に第一の処理ゾーンに導き、該第一の処理ゾーンにおいて、第一の電気化学的ポンプセルによる酸素のポンピング作用にて酸素を汲み出し、該第一の処理ゾーン内の雰囲気中の酸素分圧を、次の第二の処理ゾーンにおいて酸素分圧の制御を行ない得るに充分な程度まで低下せしめた後、所定の拡散抵抗の下に第二の処理ゾーンに導き入れ、該第二の処理ゾーンにおいて、更に雰囲気中の酸素を第二の電気化学的ポンプセルにて汲み出すことにより、該雰囲気中の酸素分圧を、被測定ガス成分量の測定に実質的に影響がない低い酸素分圧値に制御せしめ、更にその後、所定の拡散抵抗の下に第三の処理ゾーンに導き、該第三の処理ゾーンにおいて、該第二の処理ゾーンから導かれた雰囲気中の前記被測定ガス成分を還元乃至は分解せしめ、その際に発生する酸素によって規定される該第三の処理ゾーン内の雰囲気中の酸素分圧に対応した起電力を、電気化学的センサセルにて出力し、その出力の検出値より被測定ガス中の被測定ガス成分量を求めることを特徴とする被測定ガス中の所定ガス成分の測定方法。

【請求項4】 前記第一及び第二の電気化学的ポンプセル並びに前記電気化学的センサセルが、それぞれ所定の温度に加熱せしめられる請求項3記載の被測定ガス中の所定ガス成分の測定方法。

【請求項5】 前記第一の処理ゾーン内の被測定ガス中の酸素分圧を検出して、その検出値に基づいて電源電圧を変化せしめ、前記第一の電気化学的ポンプセルによる酸素のポンピング作用を制御することにより、該第一の処理ゾーン内の雰囲気中の酸素分圧が制御される請求項1乃至請求項4の何れかに記載の被測定ガス中の所定ガス成分の測定方法。

【請求項6】 前記第二の処理ゾーンと前記第三の処理ゾーンとが、一つの内部空所内に設けられている請求項1乃至請求項5の何れかに記載の被測定ガス中の所定ガス成分の測定方法。

【請求項7】 前記第二の電気化学的ポンプセルに印加せしめられるポンプ電圧が、前記第一の処理ゾーン内の雰囲気中の酸素分圧に基づく起電力と略同一とされる請求項1乃至請求項6の何れかに記載の被測定ガス中の所定ガス成分の測定方法。

【請求項8】 前記第三の電気化学的ポンプセルに印加せしめられるポンプ電圧が、前記第二の電気化学的ポンプセルに印加せしめられるポンプ電圧と略同一とされる請求項1又は請求項2又は請求項5又は請求項6に記載の被測定ガス中の所定ガス成分の測定方法。

【請求項9】 前記結合酸素を有する被測定ガス成分が、 $\text{NO}_x$ である請求項1乃至請求項8の何れかに記載の被測定ガス中の所定ガス成分の測定方法。

【請求項10】 被測定ガス中の結合酸素を有する被測定ガス成分を還元乃至は分解せしめ、その際に発生する酸素量を測定することにより、被測定ガス中の該被測定ガス成分量を求めるようにした測定装置にして、外部の被測定ガス存在空間に連通された、外部から区画された第一の処理ゾーンと、該被測定ガス存在空間より、前記被測定ガス成分を含む被測定ガスを、所定の拡散抵抗の下に該第一の処理ゾーンに導く第一の拡散律速手段と、第一の酸素イオン伝導性固体電解質とこれに接して設けられた一対の電極とを含み、それら一対の電極間への通電により、前記第一の処理ゾーンに対する酸素のポンピングを行ない、該第一の処理ゾーン内の雰囲気中の酸素分圧を、次の第二の処理ゾーンにおいて酸素分圧の制御を行ない得るに充分な程度まで低下せしめる第一の電気化学的ポンプセルと、前記第一の処理ゾーンに連通されてなる、外部から区画された第二の処理ゾーンと、前記第一の処理ゾーン内の酸素分圧の低下された雰囲気中の酸素分圧を、所定の拡散抵抗の下に該第二の処理ゾーンに導く第二の拡散律速手段と、第二の酸素イオン伝導性固体電解質とこれに接して設けられた一対の電極とを含み、それら一対の電極間への通電により、前記第二の処理ゾーンに対する酸素のポンピングを行ない、該第二の処理ゾーン内の雰囲気中の酸素分圧を、被測定ガス成分量の測定に実質的に影響がない低

い酸素分圧値に制御せしめる第二の電気化学的ポンプセルと、

前記第二の処理ゾーンに連通せしめられ、該第二の処理ゾーンから導かれた雰囲気中の被測定ガス成分が還元乃至は分解される、外部から区画された第三の処理ゾーンと、

前記第二の処理ゾーン内の酸素分圧が制御された雰囲気を、所定の拡散抵抗の下に該第三の処理ゾーンに導く第三の拡散律速手段と、

第三の酸素イオン伝導性固体電解質とこれに接して設けられた一対の電極とを含み、それら一対の電極間への通電により、該第三の処理ゾーンにおいて前記被測定ガス成分の還元乃至は分解により発生した酸素を汲み出す第三の電気化学的ポンプセルと、

該第三の電気化学的ポンプセルのポンプ作動によって流れるポンプ電流を検出する電流検出手段とを、有することを特徴とする被測定ガス中の所定ガス成分の測定装置。

【請求項 1 1】 前記第一、第二及び第三の電気化学的ポンプセルをそれぞれ所定の温度に加熱せしめ得る加熱手段を、更に設けてなる請求項 1 0 記載の被測定ガス中の所定ガス成分の測定装置。

【請求項 1 2】 前記被測定ガス成分を還元乃至は分解せしめて、酸素を発生させる触媒が、前記第三の処理ゾーン内に配置されている請求項 1 0 又は請求項 1 1 記載の被測定ガス中の所定ガス成分の測定装置。

【請求項 1 3】 前記第三の電気化学的ポンプセルにおける第三の酸素イオン伝導性固体電解質が、前記第三の処理ゾーンを区画する画壁の少なくとも一部を構成する一方、これに接して設けられた前記一対の電極のうちの一つが、該第三の処理ゾーン内に位置するように配され、且つ該第三の処理ゾーン内に配される電極が、前記被測定ガス成分を還元乃至は分解せしめて、酸素を発生させる触媒を兼ねている請求項 1 0 乃至請求項 1 2 の何れかに記載の被測定ガス中の所定ガス成分の測定装置。

【請求項 1 4】 前記第三の処理ゾーン内に配される電極が、前記結合酸素を有する被測定ガス成分を還元乃至は分解し得る金属とセラミックスとからなる多孔質サーメットにて構成されている請求項 1 3 記載の被測定ガス中の所定ガス成分の測定装置。

【請求項 1 5】 被測定ガス中の結合酸素を有する被測定ガス成分を還元乃至は分解せしめ、その際に発生する酸素量を測定することにより、被測定ガス中の該被測定ガス成分量を求めるようにした測定装置にして、外部の被測定ガス存在空間に連通された、外部から区画された第一の処理ゾーンと、該被測定ガス存在空間より、前記被測定ガス成分を含む被測定ガスを、所定の拡散抵抗の下に該第一の処理ゾーンに導く第一の拡散律速手段と、第一の酸素イオン伝導性固体電解質とこれに接して設け

られた一対の電極とを含み、それら一対の電極間への通電により、前記第一の処理ゾーンに対する酸素のポンピングを行ない、該第一の処理ゾーン内の雰囲気中の酸素分圧を、次の第二の処理ゾーンにおいて酸素分圧の制御を行ない得るに充分な程度まで低下せしめる第一の電気化学的ポンプセルと、

前記第一の処理ゾーンに連通されてなる、外部から区画された第二の処理ゾーンと、

前記第一の処理ゾーン内の酸素分圧の低下された雰囲気中を、所定の拡散抵抗の下に該第二の処理ゾーンに導く第二の拡散律速手段と、

第二の酸素イオン伝導性固体電解質とこれに接して設けられた一対の電極とを含み、それら一対の電極間への通電により、前記第二の処理ゾーンに対する酸素のポンピングを行ない、該第二の処理ゾーン内の雰囲気中の酸素分圧を、被測定ガス成分量の測定に実質的に影響がない低い酸素分圧値に制御せしめる第二の電気化学的ポンプセルと、

前記第二の処理ゾーンに連通せしめられ、該第二の処理ゾーンから導かれた雰囲気中の被測定ガス成分が還元乃至は分解される、外部から区画された第三の処理ゾーンと、

前記第二の処理ゾーン内の酸素分圧が制御された雰囲気を、所定の拡散抵抗の下に該第三の処理ゾーンに導く第三の拡散律速手段と、

第四の酸素イオン伝導性固体電解質とこれに接して設けられた一対の電極とを含み、前記被測定ガス成分の還元乃至は分解により発生する酸素によって規定される該第三の処理ゾーン内の雰囲気中の酸素分圧に対応した起電力を出力する電気化学的センサセルと、

該電気化学的センサセルから出力される前記起電力を検出する電圧検出手段とを、有することを特徴とする被測定ガス中の所定ガス成分の測定装置。

【請求項 1 6】 前記第一及び第二の電気化学的ポンプセル並びに前記電気化学的センサセルをそれぞれ所定の温度に加熱せしめ得る加熱手段を、更に設けてなる請求項 1 5 記載の被測定ガス中の所定ガス成分の測定装置。

【請求項 1 7】 前記被測定ガス成分を還元乃至は分解せしめて、酸素を発生させる触媒が、前記第三の処理ゾーン内に配置されている請求項 1 5 又は請求項 1 6 記載の被測定ガス中の所定ガス成分の測定装置。

【請求項 1 8】 前記電気化学的センサセルにおける第四の酸素イオン伝導性固体電解質が、前記第三の処理ゾーンを区画する画壁の少なくとも一部を構成する一方、これに接して設けられた前記一対の電極のうちの一つが、該第三の処理ゾーン内に位置するように配され、且つ該第三の処理ゾーン内に配される電極が、前記被測定ガス成分を還元乃至は分解せしめて、酸素を発生させる触媒を兼ねている請求項 1 5 乃至請求項 1 7 の何れかに記載の被測定ガス中の所定ガス成分の測定装置。

【請求項19】 前記第三の処理ゾーン内に配される電極が、前記結合酸素を有する被測定ガス成分を還元乃至は分解し得る金属とセラミックスとからなる多孔質サメットにて構成されている請求項18記載の被測定ガス中の所定ガス成分の測定装置。

【請求項20】 前記第一の処理ゾーン内の雰囲気酸素分圧を検出する酸素分圧検出手段を更に有し、該酸素分圧検出手段にて検出された酸素分圧値に基づいて、前記第一の電気化学的ポンプセルに対する印加電圧を制御することにより、該第一の処理ゾーン内の雰囲気酸素分圧を制御するようにした請求項10乃至請求項19の何れかに記載の被測定ガス中の所定ガス成分の測定装置。

【請求項21】 前記第二の処理ゾーンと第三の処理ゾーンとが、予め定められた拡散抵抗を有する細隙な平坦空間の一つにて構成され、該平坦空間の入口側部位が該第二の処理ゾーンとされる一方、該平坦空間の奥側部位が該第三の処理ゾーンとされている請求項10乃至請求項20の何れかに記載の被測定ガス中の所定ガス成分の測定装置。

【請求項22】 前記第二の拡散律速手段が、前記第一の処理ゾーンと前記第二の処理ゾーンとの連通路内に充填、配置された、所定の拡散抵抗を有する多孔質体にて、主として構成されている請求項10乃至請求項21の何れかに記載の被測定ガス中の所定ガス成分の測定装置。

【請求項23】 前記第三の拡散律速手段が、前記第二の処理ゾーンと前記第三の処理ゾーンとの連通路内に充填、配置された、所定の拡散抵抗を有する多孔質体にて、主として構成されている請求項10乃至請求項22の何れかに記載の被測定ガス中の所定ガス成分の測定装置。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】

【技術分野】本発明は、被測定ガス成分中の所定ガス成分の測定方法及び測定装置に係り、特に、測定すべきガス成分が結合酸素を有するものの測定方法並びに各種ガスセンサにおける改良に係り、中でも、被測定ガスを燃焼ガスとし、かかるガス中の $\text{NO}_x$ を被測定ガス成分として測定するセンサと、そのような $\text{NO}_x$ を有利に測定し得る方法における改良に関するものである。

##### 【0002】

【背景技術】従来より、被測定ガス中の所望のガス成分の濃度を知るために、各種の測定方式や装置が提案されてきており、例えば、燃焼ガス等の被測定ガス中の $\text{NO}_x$ を測定する方法としては、 $\text{Rh}$ の $\text{NO}_x$ 還元性を利用し、ジルコニア等の酸素イオン伝導性の固体電解質上に $\text{Pt}$ 電極及び $\text{Rh}$ 電極を形成せしめてなるセンサを用いて、それら両電極間の起電力を測定するようにした手法が、知られている。しかしながら、そのようなセンサ

は、被測定ガスたる燃焼ガス中に含まれる酸素濃度の変化によって、起電力が大きく変化するばかりでなく、 $\text{NO}_x$ の濃度変化に対して起電力変化が小さく、そのためにノイズの影響を受けやすい問題があり、また $\text{NO}_x$ の還元性を引き出すためには、 $\text{CO}$ 等の還元ガスが必須となるところから、一般に大量の $\text{NO}_x$ が発生する燃料過少の燃焼条件下では、 $\text{CO}$ の発生量が $\text{NO}_x$ の発生量を下回るようになるため、そのような燃焼条件下に形成される燃焼ガスでは、測定が出来ないという欠点があった。

【0003】また、 $\text{Pt}$ 電極と酸素イオン伝導性の固体電解質よりなる一組の電気化学的ポンプセルとセンサセル、及び $\text{Rh}$ 電極と酸素イオン伝導性の固体電解質よりなるもう一組の電気化学的ポンプセルとセンサセルを組み合わせ、それぞれのポンプ電流値の差により、 $\text{NO}_x$ を測定する方式が、特開昭63-38154号公報や特開昭64-39545号公報等に明らかにされている。更に、特開平1-277751号公報や特開平2-1543号公報等には、一対の電気化学的ポンプセルとセンサセルを二組用意し、一方の一組のポンプセルとセンサセルからなるセンサにて、 $\text{NO}_x$ が還元されない酸素分圧下で、限界ポンプ電流を測定すると共に、他方の一組のポンプセルとセンサセルからなるセンサにて、 $\text{NO}_x$ が還元される酸素分圧下で限界ポンプ電流を測定し、それら限界ポンプ電流の差を求めたり、一組のポンプセルとセンサセルからなるセンサを用い、被測定ガス中の酸素分圧を $\text{NO}_x$ が還元される酸素分圧と還元され得ない酸素分圧とに切り換えて、限界電流の差を測定したりする方法が提案されている。

【0004】しかしながら、それら $\text{NO}_x$ 測定方式において、限界電流の値は、大量に含まれる酸素による電流が大部分を占め、目的とする $\text{NO}_x$ に基づく電流は極めて小さいのが通常であるところから、二つの大きな電流値の差により、 $\text{NO}_x$ に相当する小さな電流値を求めることとなり、従って一組のセンサで切り換えて測定するものにあっては、連続測定が出来なかったり、応答性が劣ったり、精度が劣る等という問題があり、また二組のセンサを用いる方式の場合にあっては、被測定ガス中の酸素濃度が大きく変化すると、測定値に誤差が生じ易く、自動車用等のように、被測定ガスの酸素濃度が大きく変化する場合には、使用出来ないものであった。これは、一方のセンサのポンプ電流の酸素濃度依存性と他方のセンサのポンプ電流の酸素濃度依存性が、それぞれ異なることによるものである。例えば、自動車の場合、空燃比が20の運転条件下では、排気ガスの酸素濃度が大略数%であるのに対して、 $\text{NO}_x$ 濃度は数百ppmであり、 $\text{NO}_x$ が酸素に対して1/100程度の濃度となるために、酸素濃度に対するポンプ電流の依存性が僅かに異なるだけで、酸素濃度変化に対する限界電流値の差の方が、測定する $\text{NO}_x$ による限界電流変化分より大き

くなってしまうからである。また、ポンプセルの拡散律速手段が、排気ガス中のオイル燃焼物により目詰まりを起こすと、ポンプ電流に変化が惹起されて、精度が失われたり、排気ガス温度が大きく変化すると、測定値に異常が生じたりするものであった。更に、二組のセンサの特性の経時変化に差が生じると、それがそのまま誤差となり、長時間の使用に耐えない欠点もあった。

【0005】このように、被測定ガス中に存在する酸素は、 $\text{NO}_x$ の測定に際して、各種の問題を惹起しているのであるが、また、かかる $\text{NO}_x$ 以外の他の被測定ガス成分の測定に際しても、測定精度を低下せしめる等の同様な問題を惹起しており、その問題の解決が強く望まれていた。

【0006】このため、本発明者らは、上記の問題を解消すべく、特願平7-48551号において、被測定ガス中の $\text{NO}_x$ 等の結合酸素を有する被測定ガス成分を、直立的に配してなる第一及び第二の電気化学的ポンプセルを利用して、被測定ガス中の酸素濃度或いはその変化に影響を受けることなく、連続的に応答性よく、且つ長時間正確に測定可能とした新しい測定方式を、明らかにした。

【0007】すなわち、その先に提案した新しい測定方式は、外部の被測定ガス存在空間より、測定されるべき結合酸素を有する被測定ガス成分を含む被測定ガスを、それぞれ所定の拡散抵抗の下に、第一及び第二の処理ゾーンへ順次導き入れ、先ず、該第一の処理ゾーンにおいては、雰囲気中の酸素を第一の電気化学的ポンプセルにて汲み出すことにより、前記被測定ガス成分量の測定に実質的に影響がない低い酸素分圧値に制御する一方、前記第二の処理ゾーンにおいては、該第一の処理ゾーンから導かれた雰囲気中の被測定ガス成分を還元乃至は分解せしめ、その際に発生する酸素を、第二の電気化学的ポンプセルによる酸素のポンピング作用にて汲み出すことにより、かかる第二の電気化学的ポンプセルに流れるポンプ電流を検出して、その検出値より、被測定ガス中の被測定ガス成分量を求めるようにしたものである。

【0008】しかしながら、かかる新しい測定方式について、本発明者らが、更に検討を加えたところ、第一の処理ゾーンにおける雰囲気中の酸素濃度（分圧）が、該第一の処理ゾーンに対して配した酸素分圧検出手段（電気化学的センサセル）にて検出される起電力が一定値となるように、第一の電気化学的ポンプセルのポンプ電圧を調整することによって、制御されているにも拘わらず、被測定ガス中の酸素濃度が高くなると、該第一の処理ゾーンから第二の処理ゾーンに導かれる雰囲気中の酸素分圧が変化する（高くなる）という問題があることが明らかとなったのである。

【0009】この原因については、未だ、充分に解明されていないが、その一つとして、被測定ガス中の酸素濃度が高くなると、ポンプ能力の不足により、第一の処

理ゾーン内においては、その幅方向や厚み方向における酸素分圧の分布が不均一となり、そのために、第二の処理ゾーンに導かれる雰囲気中の酸素分圧が変化するのではないかと、考えられている。

【0010】ところで、そのようなポンプ能力の不足に対しては、第一の電気化学的ポンプセルのポンプ能力を高めればよい訳であるが、それには、各種の問題が内在しているのである。具体的には、ポンプ能力を高めるには、ポンプの面積を大きくしたり、ポンプの温度を高くすることが考えられるが、ポンプの面積を大きくすることは、第一の処理ゾーンの面積も必然的に大きくすることとなり、そのために応答性が低下する問題があり、またポンプの作動温度を上げれば、第一の処理ゾーンにおいて、被測定ガス成分、例えば $\text{NO}_x$ の還元が起こり易くなる等という問題が惹起され、何れにしても、ポンプ能力を高めるという対策は、有効ではないのである。

【0011】また、上記の新しい測定方式に係るセンサにあっては、低濃度の被測定ガス成分の測定、例えば数ppmの $\text{NO}_x$ 測定では、第二の電気化学的ポンプセルにて検出されるポンプ電流が数十nA程度になり、検出信号としては小さいという問題を内在し、更には上記の如き酸素濃度変化に対する影響により、S/N比が大きく低下するという問題も内在している。因みに、被測定ガスの0～20%の酸素濃度変化によって、第二の処理ゾーンの雰囲気中の酸素濃度が数ppmの変化を起こしただけでも、数ppmの $\text{NO}_x$ 濃度測定には、大きな影響をもたらすこととなるのである。

#### 【0012】

【解決課題】ここにおいて、本発明は、かかる先に提案の $\text{NO}_x$ 等のガス成分の新しい測定方式における問題を解消すべく為されたものであって、その解決すべき課題とするところは、被測定ガス中の酸素濃度が高くなっても、それに影響を受けることなく、連続的に応答性よく、且つ長時間正確に測定可能とした、被測定ガス中の所望ガス成分、即ち結合酸素含有ガス成分の測定方法並びに測定装置を提供することにある。また、本発明の他の課題とするところは、低濃度の被測定ガス成分の測定に際しても、高いS/N比が得られ、且つ大きな信号変化を得ることの出来る測定方法及び測定装置を提供することにある。

#### 【0013】

【解決手段】そして、本発明にあっては、上述の如き課題を解決するために、外部の被測定ガス存在空間より、測定されるべき結合酸素を有する被測定ガス成分を含む被測定ガスを、所定の拡散抵抗の下に第一の処理ゾーンに導き、該第一の処理ゾーンにおいて、第一の電気化学的ポンプセルによる酸素のポンピング作用にて酸素を汲み出し、該第一の処理ゾーン内の雰囲気中の酸素分圧を、次の第二の処理ゾーンにおいて酸素分圧の制御を行ない得るに充分な程度まで低下せしめた後、所定の拡散抵抗

の下に第二の処理ゾーンに導き入れ、該第二の処理ゾーンにおいて、更に雰囲気中の酸素を第二の電気化学的ポンプセルにて汲み出すことにより、該雰囲気の酸素分圧を、被測定ガス成分量の測定に実質的に影響がない低い酸素分圧値に制御せしめ、更にその後、所定の拡散抵抗の下に第三の処理ゾーンに導き、該第三の処理ゾーンにおいて、該第二の処理ゾーンから導かれた雰囲気中の前記被測定ガス成分を還元乃至は分解せしめ、その際に発生する酸素を第三の電気化学的ポンプセルにて汲み出すことにより、該第三の電気化学的ポンプセルに流れるポンプ電流を検出して、その検出値より被測定ガス中の被測定ガス成分量を求めることを特徴とする被測定ガス中の所定ガス成分の測定方法を、その要旨とするものである。

【0014】従って、このような本発明に係る測定手法（第一）によれば、目的とする被測定ガス成分量の測定が行なわれる第三の処理ゾーンへの導入に先立って、被測定ガスは、第一の処理ゾーン及び第二の処理ゾーンに順次導かれて、それぞれの処理ゾーンにおいて、第一及び第二の電気化学的ポンプセルによる酸素のポンピング作用を受け、酸素が汲み出されることにより、第一の処理ゾーンでは、次の第二の処理ゾーンにおいて第二の電気化学的ポンプセルによる酸素分圧制御を行なうに十分な程度まで酸素濃度を低下せしめれば足り、そして、第二の処理ゾーンにおいては、かかる第一の処理ゾーンで低下せしめた酸素分圧値を更に低下せしめて、被測定ガス成分量の測定に実質的に影響がない低い酸素分圧値に正確に制御すればよいところから、かかる被測定ガスの酸素濃度が、第二の電気化学的ポンプセルでは所期の酸素分圧値に制御することが困難な高濃度である場合にあって、第三の電気化学的ポンプセルにて検出されるポンプ電流は、そのような高濃度の酸素に影響を受けることなく、被測定ガス中に存在する被測定ガス成分量に正確に対応した値となるのであり、これによって正確な測定が可能となるのである。

【0015】なお、かかる本発明に従う測定方法において、第一、第二及び第三の電気化学的ポンプセルは、それぞれ、所定の温度に加熱せしめられることが望ましく、これによって、被測定ガスの温度が低い場合や、変化する場合等においても、それぞれのポンプセルをより有効にポンプ作動せしめ得る利点がある。

【0016】また、本発明は、前記の課題を解決する他の一つの測定手法（第二）として、外部の被測定ガス存在空間より、測定されるべき結合酸素を有する被測定ガス成分を含む被測定ガスを、所定の拡散抵抗の下に第一の処理ゾーンに導き、該第一の処理ゾーンにおいて、第一の電気化学的ポンプセルによる酸素のポンピング作用にて酸素を汲み出し、該第一の処理ゾーン内の雰囲気中の酸素分圧を、次の第二の処理ゾーンにおいて酸素分圧の制御を行ない得るに十分な程度まで低下せしめた後、所

定の拡散抵抗の下に第二の処理ゾーンに導き入れ、該第二の処理ゾーンにおいて、更に雰囲気中の酸素を第二の電気化学的ポンプセルにて汲み出すことにより、該雰囲気の酸素分圧を、被測定ガス成分量の測定に実質的に影響がない低い酸素分圧値に制御せしめ、更にその後、所定の拡散抵抗の下に第三の処理ゾーンに導き、該第三の処理ゾーンにおいて、該第二の処理ゾーンから導かれた雰囲気中の前記被測定ガス成分を還元乃至は分解せしめ、その際に発生する酸素によって規定される該第三の処理ゾーン内の雰囲気中の酸素分圧に対応した起電力を、電気化学的センサセルにて出力し、その出力の検出値より被測定ガス中の被測定ガス成分量を求めることを特徴とする被測定ガス中の所定ガス成分の測定方法をも、その要旨とするものである。

【0017】このような本発明に従う第二の測定手法においても、前記した第一の測定手法と同様に、第一及び第二の処理ゾーンにおける第一及び第二の電気化学的ポンプセルによる酸素のポンピング作用に基づいて、第二の処理ゾーンにおける酸素分圧制御が、被測定ガス中の酸素濃度が高い場合にあって、正確に為され得るのであり、加えて、第三の処理ゾーンにおいて、被測定ガス成分の還元乃至は分解により発生する酸素によって規定される第三の処理ゾーン内の雰囲気中の酸素分圧に対応した起電力が、電気化学的センサセルからの出力にて検出されることとなるところから、低濃度の被測定ガス成分の測定に際して、僅かな酸素発生量であっても、起電力の大きな変化として測定することが出来るのであり、以て高いS/N比が実現され得るのである。

【0018】なお、この本発明に従う第二の測定手法においても、前記第一及び第二の電気化学的ポンプセル並びに前記電気化学的センサセルは、それぞれ、所定の温度に加熱せしめられることが望ましく、それによって、上記した第一の測定手法と同様な作用・効果享受し得るのである。

【0019】また、上記した本発明に従う二つの測定手法においては、有利には、第一の処理ゾーン内の被測定ガス中の酸素分圧を検出して、その検出値に基づいて電源電圧を変化せしめ、第一の電気化学的ポンプセルによる酸素のポンピング作用を制御することにより、該第一の処理ゾーン内の雰囲気中の酸素分圧が制御せしめられることが望ましい。

【0020】さらに、かかる本発明に従う測定手法の好ましい態様によれば、前記第二の処理ゾーンと前記第三の処理ゾーンは、一つの内部空所内に設けられ、また前記第二の電気化学的ポンプセルと前記第三の電気化学的ポンプセルに印加せしめられるポンプ電圧は、略同一とされる。これは、前記第三の電気化学的ポンプセルのポンプ電流の零点（被測定ガス成分が0ppmのときのポンプ電流）を0に近づけるためである。即ち、零点の電流が0になるように前記第二の電気化学的ポンプセルと

前記第三の電気化学的ポンプセルに印加せしめられるポンプ電圧が設定される。更に好ましくは、前記第一の処理ゾーン内の酸素分圧に基づく起電力は、前記第二の電気化学的ポンプセルに印加せしめられるポンプ電圧と略同一とされる。これは、前記第二の電気化学的ポンプセルのポンプ電流を出来るだけ小さくする程、酸素依存性を小さくすることが出来るためである。

【0021】本発明は、また、次のような被測定ガス中の所定ガス成分の測定装置をも、その要旨とするものであって、上述の測定方法は、そのような測定装置において、有利に実施され得るものである。

【0022】そして、かかる本発明に従うところの被測定ガス中の所定ガス成分の測定装置の一つは、前記した第一の測定方法を実施するものであって、被測定ガス中の結合酸素を有する被測定ガス成分を還元乃至は分解せしめ、その際に発生する酸素量を測定することにより、被測定ガス中の該被測定ガス成分量を求めるようにした測定装置にして、(a) 外部の被測定ガス存在空間に連通された、外部から区画された第一の処理ゾーンと、

(b) 該被測定ガス存在空間より、前記被測定ガス成分を含む被測定ガスを、所定の拡散抵抗の下に該第一の処理ゾーンに導く第一の拡散律速手段と、(c) 第一の酸素イオン伝導性固体電解質とこれに接して設けられた一対の電極とを含み、それら一対の電極間への通電により、前記第一の処理ゾーンに対する酸素のポンピングを行ない、該第一の処理ゾーン内の雰囲気中の酸素分圧を、次の第二の処理ゾーンにおいて酸素分圧の制御を行ない得るに充分な程度まで低下せしめる第一の電気化学的ポンプセルと、(d) 前記第一の処理ゾーンに連通されてなる、外部から区画された第二の処理ゾーンと、(e) 前記第一の処理ゾーン内の酸素分圧の低下された雰囲気を、所定の拡散抵抗の下に該第二の処理ゾーンに導く第二の拡散律速手段と、(f) 第二の酸素イオン伝導性固体電解質とこれに接して設けられた一対の電極とを含み、それら一対の電極間への通電により、前記第二の処理ゾーンに対する酸素のポンピングを行ない、該第二の処理ゾーン内の雰囲気中の酸素分圧を、被測定ガス成分量の測定に実質的に影響がない低い酸素分圧値に制御せしめる第二の電気化学的ポンプセルと、(g) 前記第二の処理ゾーンに連通せしめられ、該第二の処理ゾーンから導かれた雰囲気中の被測定ガス成分が還元乃至は分解される、外部から区画された第三の処理ゾーンと、(h) 前記第二の処理ゾーン内の酸素分圧が制御された雰囲気を、所定の拡散抵抗の下に該第三の処理ゾーンに導く第三の拡散律速手段と、(i) 第三の酸素イオン伝導性固体電解質とこれに接して設けられた一対の電極とを含み、それら一対の電極間への通電により、該第三の処理ゾーンにおいて前記被測定ガス成分の還元乃至は分解により発生した酸素を汲み出す第三の電気化学的ポンプセルと、(j) 該第三の電気化学的ポンプセルのポンプ作

動によって流れるポンプ電流を検出する電流検出手段とを、有することを特徴とする被測定ガス中の所定ガス成分の測定装置を、その要旨とするものである。

【0023】なお、このような本発明に従う測定装置の好ましい態様によれば、前記第一、第二及び第三の電気化学的ポンプセルを、それぞれ、所定の温度に加熱せしめ得る加熱手段が、更に設けられることとなる。

【0024】また、かかる本発明に従う測定装置の好ましい他の態様によれば、前記被測定ガス成分を還元乃至は分解せしめて、酸素を発生させる触媒が、前記第三の処理ゾーン内に配置せしめられる。

【0025】さらに、本発明に従う測定装置の他の好ましい態様によれば、前記第三の電気化学的ポンプセルにおける第三の酸素イオン伝導性固体電解質が、前記第三の処理ゾーンを区画する隔壁の少なくとも一部を構成する一方、これに接して設けられた前記一対の電極のうちの一つが、該第三の処理ゾーン内に位置するように配され、且つ該第三の処理ゾーン内に配される電極が、前記被測定ガス成分を還元乃至は分解せしめて酸素を発生させる触媒を兼ねている。また、その際、該第三の処理ゾーン内に配される電極は、前記結合酸素を有する被測定ガス成分を還元乃至は分解し得る金属とセラミックスとからなる多孔質サーマットにて構成されていることが望ましい。

【0026】また、本発明は、前記した第二の測定手法を実施する装置として、被測定ガス中の結合酸素を有する被測定ガス成分を還元乃至は分解せしめ、その際に発生する酸素量を測定することにより、被測定ガス中の該被測定ガス成分量を求めるようにした測定装置にして、

(a) 外部の被測定ガス存在空間に連通された、外部から区画された第一の処理ゾーンと、(b) 該被測定ガス存在空間より、前記被測定ガス成分を含む被測定ガスを、所定の拡散抵抗の下に該第一の処理ゾーンに導く第一の拡散律速手段と、(c) 第一の酸素イオン伝導性固体電解質とこれに接して設けられた一対の電極とを含み、それら一対の電極間への通電により、前記第一の処理ゾーンに対する酸素のポンピングを行ない、該第一の処理ゾーン内の雰囲気中の酸素分圧を、次の第二の処理ゾーンにおいて酸素分圧の制御を行ない得るに充分な程度まで低下せしめる第一の電気化学的ポンプセルと、

(d) 前記第一の処理ゾーンに連通されてなる、外部から区画された第二の処理ゾーンと、(e) 前記第一の処理ゾーン内の酸素分圧の低下された雰囲気を、所定の拡散抵抗の下に該第二の処理ゾーンに導く第二の拡散律速手段と、(f) 第二の酸素イオン伝導性固体電解質とこれに接して設けられた一対の電極とを含み、それら一対の電極間への通電により、前記第二の処理ゾーンに対する酸素のポンピングを行ない、該第二の処理ゾーン内の雰囲気中の酸素分圧を、被測定ガス成分量の測定に実質的に影響がない低い酸素分圧値に制御せしめる第二の電気



化学的ポンプセルと、(g) 前記第二の処理ゾーンに連通せしめられ、該第二の処理ゾーンから導かれた雰囲気中の被測定ガス成分が還元乃至は分解される、外部から区画された第三の処理ゾーンと、(h) 前記第二の処理ゾーン内の酸素分圧が制御された雰囲気を、所定の拡散抵抗の下に該第三の処理ゾーンに導く第三の拡散律速手段と、(i') 第四の酸素イオン伝導性固体電解質とこれに接して設けられた一対の電極とを含み、前記被測定ガス成分の還元乃至は分解により発生する酸素によって規定される該第三の処理ゾーン内の雰囲気中の酸素分圧に対応した起電力を出力する電気化学的センサセルと、

(j') 該電気化学的センサセルから出力される前記起電力を検出する電圧検出手段とを、有することを特徴とする被測定ガス中の所定ガス成分の測定装置をも、その要旨とするものである。

【0027】なお、このような本発明に従う第二の測定装置の好ましい態様によれば、該測定装置は、前記第一及び第二の電気化学的ポンプセル並びに前記電気化学的センサセルを、それぞれ、所定の温度に加熱せしめる加熱手段を、更に備えるものである。

【0028】また、本発明に従う測定装置の他の好ましい態様によれば、前記被測定ガス成分を還元乃至は分解せしめて、酸素を発生させる触媒が、前記第三の処理ゾーン内に配置されることとなる。

【0029】さらに、本発明の望ましい態様の一つによれば、前記電気化学的センサセルにおける第四の酸素イオン伝導性固体電解質が、前記第三の処理ゾーンを区画する隔壁の少なくとも一部を構成する一方、これに接して設けられた、前記一対の電極のうちの 하나가、該第三の処理ゾーン内に位置するように配され、且つ該第三の処理ゾーン内に配される電極が、前記被測定ガス成分を還元乃至は分解せしめて酸素を発生させる触媒を兼ねている。そして、そのような第三の処理ゾーン内に配される電極は、望ましくは、前記結合酸素を有する被測定ガス成分を還元乃至は分解し得る金属とセラミックスとからなる多孔質サーメットにて構成されているのである。

【0030】なお、上記した本発明に従う二つの測定装置は、その有利な態様において、前記第一の処理ゾーン内の雰囲気中の酸素分圧を検出する酸素分圧検出手段を更に有しており、該酸素分圧検出手段にて検出された酸素分圧値に基づいて、前記第一の電気化学的ポンプセルに対する印加電圧を制御することにより、該第一の処理ゾーン内の雰囲気中の酸素分圧を制御するようになっている。

【0031】また、そのような二つの測定装置の好ましい態様の一つによれば、前記第二の処理ゾーンと第三の処理ゾーンとが、予め定められた拡散抵抗を有する細隙な平坦空間の一つにて構成され、該平坦空間の入口側部位が該第二の処理ゾーンとされる一方、該平坦空間の奥側部位が該第三の処理ゾーンとされている。

【0032】さらに、上記した本発明に従う二つの測定装置の有利な態様の他の一つによれば、前記第二の拡散律速手段が、前記第一の処理ゾーンと前記第二の処理ゾーンとの連通路内に充填、配置された、所定の拡散抵抗を有する多孔質体にて、主として構成されており、また前記第三の拡散律速手段が、前記第二の処理ゾーンと前記第三の処理ゾーンとの連通路内に充填、配置された、所定の拡散抵抗を有する多孔質体にて、主として構成されている。

#### 【0033】

【発明の実施の形態・実施例】以下、本発明を更に具体的に明らかにするために、被測定ガス成分として $\text{NO}_x$ を対象とした、図面に示される $\text{NO}_x$ 測定の具体例を参照しつつ、本発明の構成について、詳細に説明することとする。

【0034】先ず、図1は、本発明に従う測定装置に係る $\text{NO}_x$ センサの代表的な一例を明らかにしており、その中で、(a)は、そのようなセンサにおけるセンサ素子の平面図であり、また(b)は、(a)におけるA-A断面での要部拡大説明図である。

【0035】それらの図において、2は、細長い長尺の板状体形状を呈するセンサ素子であって、該センサ素子2は、(b)より明らかな如く、緻密な気密の複数の酸素イオン伝導性の固体電解質層4a、4b、4c、4d、4e、4fを含んで積層せしめられてなる一体構造の板状体とされている。なお、各固体電解質層4a～4fは、何れも、ジルコニア磁器等の公知の酸素イオン伝導性の固体電解質材料を用いて形成されることとなる。そして、この一体構造のセンサ素子2は、従来と同様にして、未焼成の固体電解質層の積層物を一体焼成することにより製造されることとなる。

【0036】そして、かかる一体構造のセンサ素子2内には、それぞれ、矩形形状の平面形態を呈する第一の内部空所6、第二の内部空所7及び第三の内部空所8が、素子先端側に該第一の内部空所6が位置し、素子基端側には該第三の内部空所8が位置するようにして、外部から区画された形態にて、別個に形成され、それぞれ、第一の処理ゾーン、第二の処理ゾーン及び第三の処理ゾーンを構成していると共に、それら第一、第二及び第三の内部空所6、7、8とは独立した形態において且つ上下に重なり合う形態において、基準ガス存在空所としての基準空気導入通路10がセンサ素子2の長手方向に延びるように設けられ、また該基準空気導入通路10は、センサ素子2の基部側の端部において開口し、大気に連通せしめられるようになっている。なお、ここでは、第一、第二、第三の内部空所6、7、8は、固体電解質層4bに形成された対応する空所が上下の固体電解質層4a、4cにて覆蓋されることによって、略同一平面上に位置する状態において形成されており、また基準空気導入通路10は、固体電解質層4dに形成された対応する

空所が固体電解質層 4 c、4 e にて上下から覆蓋されることによって、形成されている。

【0037】また、第一の内部空所 6 を外部の被測定ガス存在空間に連通せしめる第一の拡散律速手段たる第一の拡散律速通路 1 2 が、固体電解質層 4 b を切り欠いて、センサ素子 2 の先端部に開口するように設けられており、この第一の拡散律速通路 1 2 を通じて、所定の拡散抵抗の下に、被測定ガス成分として  $\text{NO}_x$  を含む被測定ガスが、第一の内部空所 6 内に導き入れられるようになっている。更に、第一の内部空所 6 と第二の内部空所 7 との間に位置する固体電解質層 4 b 部分や、第二の内部空所 7 と第三の内部空所 8 との間に位置する固体電解質層 4 b 部分にも、それぞれ、溝状の切欠きが設けられて、それぞれ、第二、第三の拡散律速手段を構成する第二、第三の拡散律速通路 1 3、1 4 が形成されている。なお、これら第二、第三の拡散律速通路 1 3、1 4 内には、アルミナ等からなる多孔質体が充填、配置されて、それら通路の拡散抵抗が前記第一の拡散律速通路 1 2 における拡散抵抗よりも大きくされている。そして、かかる第二の拡散律速通路 1 3 を通じて、第一の内部空所 6 内の雰囲気気、所定の拡散抵抗の下に、第二の内部空所 7 内に導き入れられるようになっており、更に、かかる第二の内部空所 7 内の雰囲気気が、所定の拡散抵抗の下に、第三の内部空所 8 内に導かれるようになっているのである。

【0038】そして、固体電解質層 4 a の第一の内部空所 6 内に露呈する部分には、それに接して、矩形形状の多孔質サーメット電極からなる第一内側ポンプ電極 1 6 が設けられ、更に該第一内側ポンプ電極 1 6 に対応する固体電解質層 4 a の外面部位には、それに接するよう、同様な矩形形状の多孔質サーメット電極からなる第一外側ポンプ電極 1 8 が設けられており、それら電極 1 6、1 8 と固体電解質層 4 a とによって、第一の電気化学的ポンプセルが構成されている。そして、この第一の電気化学的ポンプセルの二つの電極 1 6、1 8 間に、外部の可変電源 2 0 にて、所望の電圧を印加せしめ、第一外側ポンプ電極 1 8 から第一内側ポンプ電極 1 6 の方向に電流を流すことによって、第一の内部空所 6 内の雰囲気中の酸素を外部の被測定ガス存在空間に汲み出し得るようになっている。なお、多孔質サーメット電極は、Pt 等の金属と  $\text{ZrO}_2$  等のセラミックスとから構成されることとなるが、被測定ガスに接触する第一の内部空所 6 内に配置される第一内側ポンプ電極 1 6 は、被測定ガス中の  $\text{NO}_x$  成分の還元性を弱めた或いは還元性のない金属を用いる必要があり、例えば Pt-Au 合金と  $\text{ZrO}_2$  とのサーメットにて構成されていることが望ましい。

【0039】さらに、固体電解質層 4 c の第一の内部空所 6 内に露呈する部分には、それに接して、第一内側ポンプ電極 1 6 と同様な多孔質サーメット電極からなる測

定電極 2 2 が設けられ、また、該固体電解質層 4 c の基準空気導入通路 1 0 内に露呈する部分には、それに接して、第一外側ポンプ電極 1 8 と同様な多孔質サーメット電極からなる基準電極 2 4 が設けられており、それら測定電極 2 2 と基準電極 2 4 と固体電解質層 4 c とによって、酸素分圧検出手段としての電気化学的セル、即ち電気化学的センサセルが構成され、良く知られているように、第一の内部空所 6 内の雰囲気と基準空気導入通路 1 0 内の基準空気（大気）との間の酸素濃度差に基づいて、測定電極 2 2 と基準電極 2 4 との間に発生する起電力を、電位差計 2 6 にて測定することにより、かかる第一の内部空所 6 内の雰囲気中の酸素分圧が検出されるようになっている。そして、この電位差計 2 6 にて検出された、第一の内部空所 6 内における雰囲気中の酸素分圧の値に基づいて、可変電源 2 0 の電圧が制御され、以て第一の内部空所 6 内の雰囲気中の酸素分圧が、次の第二の内部空所 7 において酸素分圧の制御を行ない得るに充分な低い所定の値となるように、第一の電気化学的ポンプセルのポンプ作動が制御されるようになっているのである。

【0040】一方、第二の内部空所 7 内に位置するよう、固体電解質層 4 c 上には、それに接して、第一内側ポンプ電極 1 6 と同様な多孔質サーメット電極からなる第二内側ポンプ電極 2 8 が設けられており、また、この内側ポンプ電極 2 8 に対応する固体電解質層 4 c の基準空気導入通路 1 0 内に露呈する部分には、第一外側ポンプ電極 1 8 と同様な多孔質サーメット電極からなる第二外側ポンプ電極 3 0 が設けられ、それら内側ポンプ電極 2 8 と外側ポンプ電極 3 0 と固体電解質層 4 c とによって、第二の電気化学的ポンプセルが構成されている。そして、この第二の電気化学的ポンプセルの二つの電極 2 8、3 0 間に、外部の直流電源 3 2 にて所望の電圧を印加せしめ、第二外側ポンプ電極 3 0 側より第二内側ポンプ電極 2 8 側に電流を流すことによって、第二の内部空所 7 内の雰囲気中の酸素を基準空気導入通路 1 0 内に汲み出すことにより、かかる第二の内部空所 7 内の雰囲気中の酸素分圧が、実質的に被測定ガス成分（ $\text{NO}_x$ ）が還元乃至は分解され得ない状況下において、かかる被測定ガス成分量の測定に実質的に影響がない、低い酸素分圧値に制御せしめられるようになっている。

【0041】さらに、第三の内部空所 8 内において、そこに露呈する固体電解質層 4 c 部分には、それに接して、矩形形状の第三内側ポンプ電極 3 6 が設けられている。この第三内側ポンプ電極 3 6 は、被測定ガス成分たる  $\text{NO}_x$  を還元し得る金属である Rh とセラミックスとしてのジルコニアとからなる多孔質サーメットにて構成され、これによって、第三の内部空所 8 内の雰囲気中に存在する  $\text{NO}_x$  を還元せしめ得る  $\text{NO}_x$  還元触媒として機能する一方、かかる内側ポンプ電極 3 6 に対応して、基準空気導入通路 1 0 内に配置された第三外側ポンプ電極 3 8 との間に、直流電源 3 4 より一定電圧が印加せし

められることによって、第三の内部空所8内の雰囲気中の酸素を基準空気導入通路10内に汲み出すようになっている。従って、ここでは、第三内側ポンプ電極36と第三外側ポンプ電極38と固体電解質層4cとによって、第三の電気化学的ポンプセルが構成されている。そして、この電気化学的ポンプセルのポンプ作動によって流れるポンプ電流は、電流計40によって検出されるようになっている。なお、前記した定電圧（直流）電源34は、第三の拡散律速通路14による制限されたNO<sub>x</sub>流入下において、第三の電気化学的ポンプセルにてのNO<sub>x</sub>分解時に生成した酸素のポンピングに対して、限界電流を与える大きさの電圧を印加せしめ得るようになっている。

【0042】なお、センサ素子2内には、固体電解質層4e、4fにて上下から挟まれた形態において、外部からの給電によって発熱せしめられるヒータ42が埋設されている。また、このヒータ42の上下面には、図示はされていないが、固体電解質層4e、4fとの電気的絶縁を得るために、アルミナ等のセラミックス層が薄層において形成されている。そして、ここでは、かかるヒータ42は、(b)に示される如く、第一の内部空所6から第三の内部空所8の全体に亘って配設されており、これによって、それら内部空所6、7、8が、それぞれ、所定の温度に加熱せしめられ、以て第一、第二及び第三の電気化学的ポンプセルは勿論、電気化学的センサセルも、それぞれ、所定の温度に加熱、保持され得るようになっている。

【0043】従って、このような構成のセンサ素子2にあっては、その先端部側が、被測定ガス存在空間内に配置されるのであり、これによって、被測定ガスは、センサ素子2に設けられた第一の拡散律速通路12を通じて、所定の拡散抵抗の下に、第一の内部空所6内に導き入れられる。そして、かかる第一の内部空所6内に導かれた被測定ガスは、第一の電気化学的ポンプセルを構成する二つの電極16、18間に所定の電圧が印加せしめられることによって惹起される酸素のポンピング作用を受け、その酸素分圧が所定の値、例えば $10^{-10}$  atmとなるように制御される。

【0044】なお、かかる第一の内部空所6内の雰囲気中の酸素分圧を所定の値となるように制御するには、よく知られているネルンストの式に基づいて、電気化学的センサセルにおける測定電極22と基準電極24との間の起電力を電位差計26にて測定し、それが、例えば、430mV（700℃）となるように、第一の電気化学的ポンプセルの二つの電極16、18間に印加する電圧

（可変電源20）を制御する手法が採用され、これによって、目的とする $10^{-10}$  atmの酸素分圧となるように制御が行なわれるのである。即ち、第一の内部空所6における所望酸素濃度と基準空気中の酸素濃度との差に相当する起電力となるように、第一の電気化学的ポンプセル

の電圧を制御すればよいのである。なお、第一の拡散律速通路12は、第一の電気化学的ポンプセルに電圧を印加した際、被測定ガス中の酸素が測定空間（第一の内部空所6）に拡散流入する量を絞り込み、かかる第一の電気化学的ポンプセルに流れる電流を抑制する働きをしている。

【0045】また、第一の内部空所6内においては、外部の被測定ガスによる加熱、更にはヒータ42による加熱環境下においても、内側ポンプ電極16や測定電極22にて雰囲気中のNO<sub>x</sub>が還元されない酸素分圧下の状態、例えば $\text{NO} \rightarrow 1/2 \text{N}_2 + 1/2 \text{O}_2$ の反応が起こらない酸素分圧下の状況が形成されている。ただし、第一の内部空所6内において、被測定ガス（雰囲気）中のNO<sub>x</sub>が還元されると、後の第三の内部空所8内でのNO<sub>x</sub>の正確な測定が出来なくなるからであり、この意味において、該第一の内部空所6内において、NO<sub>x</sub>の還元に関与する成分（ここでは、内側ポンプ電極16や測定電極22の金属成分）にてNO<sub>x</sub>が還元され得ない状況を形成する必要があるのである。

【0046】ところで、かかる構成の第一の電気化学的ポンプセルをポンプ作動せしめて、第一の内部空所6内の雰囲気中の酸素分圧を、NO<sub>x</sub>測定に実質的に影響がない低い酸素分圧値に制御せしめようとしたとき、換言すれば電気化学的センサセルにて検出される測定電極22の電圧が一定となるように、可変電源20の電圧を調整したとき、被測定ガス中の酸素濃度が大きく変化すると、例えば0～20%に変化すると、該第一の内部空所6内の雰囲気が導かれる次の内部空所（7）内の雰囲気、更にはその次の内部空所（8）内の雰囲気中の酸素分圧は、僅かに変化するようになるのである。これは、先に推定せる如く、被測定ガス中の酸素濃度が高くなると、測定電極22上の第一の内部空所6の幅方向、厚み方向に酸素濃度分布が生じ、この酸素濃度分布が被測定ガス中の酸素濃度により変化するためであると考えられるのであるが、その様子は、第一の電気化学的ポンプセルのみ作動せしめ、第二及び第三の電気化学的ポンプセルはポンプ作動させない（ポンプ電圧を印加しない）場合における電極28、30間の起電力や電極36、38間の起電力の変化にて確認することが出来るのであり、その一例が図2に示されている。

【0047】この図2は、被測定ガス中の酸素濃度を0～20%に変化させたときの第三の内部空所8の酸素分圧の変化、即ち、第三内側ポンプ電極36と第三外側ポンプ電極38との間の起電力：Eの変化、及び直流電源34にて $V_3 = 430 \text{ mV}$ 印加したときのポンプ電流：I<sub>p</sub>の変化を表しており、そこでは、被測定ガス中の酸素濃度が5%を越えるようになると、第三の内部空所8内の雰囲気中の酸素分圧が漸次高くなることが示されている。なお、この図2の結果は、第一の内部空所6内の第一内側ポンプ電極16として、Auを1%含むPt合金

と  $ZrO_2$  との体積比率を 60 : 40 としたサーメット電極を用いる一方、温度を 700℃ に設定し、測定電極 22 の電圧が 430 mV になるように可変電源 20 の電圧を制御して、第一の電気化学的ポンプセルをポンプ作動せしめた場合における結果を示している。

【0048】このように、第一の内部空所 6 内の雰囲気中の酸素を、第一の電気化学的ポンプセル (4a、16、18) にて汲み出しても、かかる第一の内部空所 6 から第二の内部空所 7 内に導かれる雰囲気中の酸素分圧は、被測定ガス中の酸素濃度が高くなることにより、漸次増大し、このため、そのような状態において、雰囲気中の  $NO_x$  を還元して生じた酸素を電気化学的ポンプセルにて汲み出して、そのポンプ電流により  $NO_x$  量を測定しようとしても、被測定ガス中の酸素濃度によって、ポンプ電流値のゼロ点の変動することとなり、そのために、 $NO_x$  量の正確な測定が困難となるのである。

【0049】そこで、図 1 に示される具体例においては、第二の内部空所 7 に対して、その内部の雰囲気中の酸素分圧を常に一定の低い酸素分圧値と為し得るように、第二の電気化学的ポンプセル (4c、28、30) が設けられているのであり、そして、この第二の電気化学的ポンプセル (4c、28、30) のポンプ作動によって、第一の内部空所 6 から導き入れられる雰囲気中の酸素分圧が、被測定ガスの酸素濃度に応じて変化しても、第二の内部空所 7 内の雰囲気中の酸素分圧を常に一定の低い値と為し得、以て  $NO_x$  の測定に実質的に影響がない低い酸素分圧値に制御せしめ得るのである。

【0050】なお、この第二の内部空所 7 内においても、第一の内部空所 6 内と同様に、外部の被測定ガスによる加熱やヒータ 42 による加熱環境下において、第二内側ポンプ電極 28 にて、雰囲気中の  $NO_x$  が還元されない酸素分圧下の状態が形成されている。このために、第二内側ポンプ電極 28 にあっても、第一内側ポンプ電極 16 や測定電極 22 と同様に、被測定ガスに対する還元性のない、若しくは還元性を弱めた電極材質が用いられることとなる。

【0051】因みに、図 3 には、第二の電気化学的ポンプセルに対して、直流電源 32 より 430 mV の電圧を印加せしめて、ポンプ作動を行なわしめ、図 2 と同様な操作を行なった結果が示されているが、この図 3 より明らかな如く、第二の電気化学的ポンプセルのポンプ作動によって、第三の内部空所 8 内の雰囲気中の酸素分圧は殆ど変化せず、またポンプ電流 :  $I_p$  も、被測定ガスの酸素濃度にて変化を受けていないことが理解されるのである。

【0052】そして、上述の如くして第二の内部空所 7 内において酸素分圧が制御された被測定ガスは、第三の拡散律速通路 14 を通って、所定の拡散抵抗の下に、第三の内部空所 8 内に導かれることとなる。そして、この第三の内部空所 8 内に導き入れられた被測定ガスは、第

三の電気化学的ポンプセルを構成する第三内側ポンプ電極 36 と第三外側ポンプ電極 38 との間に、酸素が第三の内部空所 8 から基準空気導入通路 10 側に汲み出される方向に、所定の電圧、例えば 430 mV (700℃) が印加せしめられることによって、酸素のポンピング作用を受け、これにより、第三の内部空所 8 においては、特に、第三内側ポンプ電極 36 の三相界面において、更に酸素濃度が低下せしめられ、酸素濃度は  $10^{-10}$  atm となり、 $NO_x$  還元触媒としても機能する、該内側ポンプ電極 36 の周りにおいて、 $NO_x$  が還元される状態、例えば  $NO \rightarrow 1/2 N_2 + 1/2 O_2$  の反応が惹起される状況下に制御されるのである。このとき、第三の電気化学的ポンプセルに流れる電流は、第三の内部空所 8 に導かれる雰囲気中の酸素濃度、即ち、第二の内部空所 7 内の雰囲気中の酸素濃度と第三内側ポンプ電極 36 にて  $NO_x$  が還元されて発生した酸素濃度との和に比例した値となるのであるが、該第二の内部空所 7 内の雰囲気中の酸素濃度は、第二の電気化学的ポンプセルにて一定に制御されているところから、かかる第三の電気化学的ポンプセルに流れる電流は、 $NO_x$  の濃度に比例することとなる。そして、その  $NO_x$  の濃度は、第三の拡散律速通路 14 にて制限される  $NO_x$  の拡散量に対応しているものであり、かくして  $NO_x$  濃度の測定が可能となるのである。

【0053】例えば、第二の電気化学的ポンプセルにて制御された第二の内部空所 7 内の雰囲気中の酸素分圧が 0.02 ppm で、被測定ガス中の  $NO_x$  成分たる  $NO$  濃度が 100 ppm とすると、 $NO$  が還元されて発生する酸素濃度 50 ppm と第二の内部空所 7 内の雰囲気中の酸素濃度 0.02 ppm との和 : 50.02 ppm に相当する電流が流れることになるのであり、従って、第三の電気化学的ポンプセルにおけるポンプ電流値は、殆どが  $NO$  が還元された量を表し、それ故に、被測定ガス中の酸素濃度に依存するようなこともないのである。

【0054】因みに、図 4 は、 $NO_x$  成分たる  $NO$  濃度を 100 ppm に固定し、 $N_2$  をキャリアガスとした被測定ガス中の酸素濃度を 0 ~ 20 % に変化させたときの、第三の電気化学的ポンプセルにおけるポンプ電流 ( $I_p$ ) の変化を示している。なお、第一、第二及び第三の電気化学的ポンプセルの何れにおいても、ポンプ電圧は 430 mV とされている。この図 4 の結果から明らかなように、第二の電気化学的ポンプセルを作動せしめて、第二の内部空所 7 内の雰囲気中の酸素分圧を一定値に制御した場合にあっては、被測定ガス中の酸素濃度に変化しても、 $NO$  の分解によるポンプ電流値 ( $I_p$ ) に変化が認められず、従って、被測定ガス中の酸素濃度の如何に拘わらず、 $NO$  濃度に対応した正確なポンプ電流値 ( $I_p$ ) が得られるのに対して、第二の電気化学的ポンプセルをポンプ作動しない場合には、被測定ガス中の酸素濃度が増加するにつれて、第三の電気化学的ポンプセ

ルにおけるポンプ電流値 ( $I_p$ ) も漸次増大し、このため、ポンプ電流値 ( $I_p$ ) からNO濃度を正確に求めることが困難となることが、理解される。

【0055】また、このように、被測定ガス中の酸素濃度による影響を無くすれば、S/N比が大きくなり、低濃度の被測定ガス成分でも測定が可能となるのである。図5は、第一、第二及び第三の電気化学的ポンプセルを、それぞれ、430mVのポンプ電圧にてポンプ作動せしめた状況下において、酸素濃度が5%、 $N_2$ をキャリアガスとする被測定ガス中のNO濃度を0~10ppmに変化させたときの、第三の電気化学的ポンプセルのポンプ電流 ( $I_p$ ) の変化を示しているが、この図5より明らかな如く、10ppm以下の低濃度のNOでも、検出されるポンプ電流値は小さいものの、NO濃度に対応したポンプ電流が得られ、そのような低濃度のNO成分の測定が可能であることが理解されるのである。

【0056】なお、上述した具体例において、第一の内部空所6及び第二の内部空所7内に配置される第一及び第二内側ポンプ電極16、28や測定電極22は、何れも、それぞれの内部空所における周囲温度と制御される酸素分圧下において、それぞれの雰囲気中の被測定ガス成分 (NO<sub>x</sub>) を還元乃至は分解しないものである必要があり、このため、被測定ガス成分に対する還元性乃至は分解性のない若しくは低い電極金属、例えばAu、Ni等が用いられ、そのような金属のサーメット電極や、Pt、Pd、Rh等の貴金属に前記Au、Ni等の触媒性のない金属を添加してなる合金を用い、サーメット電極としたもの等が、有利に用いられる。また、第三の内部空所8内に配置される第三内側ポンプ電極36にあっても、それは、第三の内部空所8の環境温度及び酸素分圧下において、雰囲気中の被測定ガス成分 (NO<sub>x</sub>) を還元乃至は分解し得るRh、Pt等のサーメット電極とすることが望ましい。勿論、そのような第三内側ポンプ電極36として、通常の電極上に、Rh又はPt電極、或いはアルミナ等のセラミックスの多孔質体にNO<sub>x</sub>還元金属を担持せしめた触媒体を積層、配置せしめたものや、Pt電極上にRh触媒電極を配置せしめたもの等も用いることは可能である。

【0057】何れにしても、前述のNO<sub>x</sub>センサに設けられる各電極、特に、それぞれの内部空所内に配される内側ポンプ電極16、28、36や測定電極22は、電極金属と適当なセラミックスから構成されるサーメット電極であることが望ましく、特に例示の如く、NO<sub>x</sub>還元触媒を兼ねる第三内側ポンプ電極36を用いる場合にあっては、RhやPt等の公知のNO<sub>x</sub>を還元し得る金属とセラミックスとからなる多孔質サーメット電極とされることが望ましい。また、NO<sub>x</sub>還元触媒は、第三の内部空所8内の酸素を汲み出すための第三の電気化学的ポンプセルにおける第三内側ポンプ電極36に近接して設けられたり、またRh等からなるNO<sub>x</sub>還元触媒を担

持した多孔質アルミナ等を、該第三内側ポンプ電極36上に印刷等で積層せしめて、該電極上にNO<sub>x</sub>還元触媒層を形成したりすることも、可能である。

【0058】また、本発明に従う測定装置が、上例の構造にのみ限定して解釈されるものでないことは言うまでもないところであり、本発明者らが、先に、特願平7-48551号において明らかにした各種の態様乃至は構造が、何れも、適宜に採用され得るところであり、また、そのような測定装置の一つの変形例が、図6に示されている。

【0059】この図6に示される変形例においては、前例とは異なり、第二の内部空所7と第三の内部空所8とが一体化されて、一つの細隙な平坦空間からなる合体内部空所9とされ、そこに、第二内側ポンプ電極28及び第三内側ポンプ電極36が配されているところに、大きな特徴がある。即ち、合体内部空所9は、第二の処理ゾーンと第三の処理ゾーンを含んで構成され、第二の拡散律速通路13を通して第一の内部空所6から導き入れられた被測定ガスは、合体内部空所9の入口側部位に配された第二内側ポンプ電極28、第二外側ポンプ電極30、及び固体電解質層4a、4b、4cにて構成される第二の電気化学的ポンプセルによる酸素のポンプ作用を受け、以て低い一定の酸素分圧値に制御せしめられる一方、かかる合体内部空所9の細隙な平坦空間にて規定される所定の拡散抵抗の下に、拡散して、該合体内部空所9の奥側部位に配置された第三の電気化学的ポンプセルに至り、そこで、被測定ガス成分たるNO<sub>x</sub>の還元が第三内側ポンプ電極36にて行なわれると共に、かかる第三内側ポンプ電極36から第三外側ポンプ電極38への酸素の汲出しが行なわれることにより、第三の電気化学的ポンプセルのポンプ電流 ( $I_p$ ) が電流計40にて検出されるようになっているのである。

【0060】また、図7に示される他の変形例にあっては、図6に示される例とは異なり、基準空気導入通路10内に配置される電気化学的センサセルの基準電極24と、第二の電気化学的ポンプセルにおける第二外側ポンプ電極30と、第三の電気化学的ポンプセルにおける第三外側ポンプ電極38とが、一つの共通極44にて構成されているところに、特徴がある。なお、このようなセンサ構造においても、一つの合体内部空所9にて、第二の処理ゾーン及び第三の処理ゾーンが構成されていることは、上記の図6に示される例と同様である。

【0061】ところで、上記の具体例では、第三の処理ゾーンにおいて、NO<sub>x</sub>等の被測定ガス成分を還元乃至は分解せしめることによって生じる酸素を、第三の電気化学的ポンプセルのポンプ作用によって得られるポンプ電流値から、被測定ガス成分濃度を求めているが、そのようなポンプ電流値は、被測定ガス成分濃度が低くなると小さくなることから、そのような小さなポンプ電流値を検出するには、精密な電流計が必要となるのである。

が、本発明にあっては、また、そのような低濃度の被測定ガス成分を含む被測定ガスの測定に際しては、次のような手法及び装置が、有利に採用されることとなるのである。

【0062】すなわち、第三の処理ゾーンにおいて、第二の処理ゾーンから導かれた雰囲気中の被測定ガス成分を還元乃至は分解せしめ、その際に発生する酸素によって規定される該第三の処理ゾーン内の雰囲気中の酸素分圧に対応した起電力を、電気化学的センサセルからの出力にて検出し、そしてその検出値より、被測定ガス中の被測定ガス成分量を求めるようにしたものであって、その一例が、図8に示されている。

【0063】この図8に示される測定装置（センサ）は、構造的には、前記図6と同様な構成を採用するものであって、図6における第三の電気化学的ポンプセルに代えて、同様な電極配置構成を採用する電気化学的センサセルが設けられているところに、特徴がある。この電気化学的センサセルにおいては、測定電極46が、合体内部空所9の奥側に露出して設けられている一方、基準電極48が基準空気導入通路10内に露呈するように、固体電解質層4c上に設けられており、それら測定電極46と基準電極48と固体電解質層4cとによって、酸素分圧検出手段たる電気化学的センサセルが構成され、よく知られているように、測定電極46の周りの雰囲気と基準電極48の周りの雰囲気との間の酸素濃度差に基づいて、それら測定電極46と基準電極48との間に発生する起電力を出力し、それを電位差計50にて測定することにより、かかる測定電極46の周りの雰囲気中の酸素分圧、換言すれば被測定ガス成分（ $\text{NO}_x$ ）の還元乃至は分解によって発生する酸素によって規定される酸素分圧が、検出されるようになっているのである。

【0064】このような測定装置においては、被測定ガス成分である $\text{NO}_x$ たる $\text{NO}$ が0ppmのとき、第一の内部空所6内の雰囲気中の酸素濃度を、第一の電気化学的ポンプセルにおけるポンプ電圧が430mVに相当する値（ $10^{-10}$  atm）に制御すると、合体内部空所9内の雰囲気中の酸素をポンピングしなければ、かかる合体内部空所9内の雰囲気中の酸素濃度も $10^{-10}$  atmとなり、測定電極46と基準電極48との間の起電力は、430mVとなる。そこで、例えば、10ppmの $\text{NO}$ が被測定ガス中に存在すると、測定電極46も前記した第三の電気化学的ポンプセルにおける第三内側ポンプ電極36と同様に、 $\text{NO}_x$ 還元触媒として機能するところから、かかる測定電極46では、 $\text{NO}$ の還元が惹起され、測定電極46の周りの雰囲気中の酸素濃度が上がり、以て起電力が低下するようになるのであって、そして、この起電力の低下度合いが、 $\text{NO}$ 濃度を表すことになるのである。換言すれば、測定電極46と基準電極48と固体電解質層4cとから構成される電気化学的センサセルにて出力される起電力が、被測定ガス中の $\text{NO}$ 濃

度を表すことになるのである。

【0065】そして、この測定に際しては、被測定ガス中の $\text{NO}$ 濃度が0のときの起電力の安定性が、極めて重要であるのであるが、先に、図2にて明らかにせる如く、起電力は被測定ガス中の酸素濃度が高くなるに従って低下し、酸素濃度が0%の場合の430mVから、酸素濃度が20%となると、起電力は380mVと、50mVもの大きな変化を示すのである。

【0066】しかしながら、本発明にあっては、第二の電気化学的ポンプセルのポンプ作動により、図8に示される具体例では、第二内側ポンプ電極28と第二外側ポンプ電極30と固体電解質層4a、4b、4cとからなる電気化学的ポンプセルのポンプ作動により、図3に示される如く、被測定ガス中の酸素濃度が0~20%に変化しても、起電力の変化は殆ど無く、それ故に、被測定ガス中の $\text{NO}$ 量に対応した起電力が、電気化学的センサセルを構成する測定電極46と基準電極48との間に発生し、これを検出することによって、正確な $\text{NO}$ 量を求めることが出来るのである。

【0067】因みに、図8に示される装置構成において、第一及び第二の電気化学的ポンプセルのポンプ電圧が430mVとされ、第一の内部空所6及び合体内部空所9内の雰囲気中の酸素分圧を $10^{-10}$  atmに制御せしめた状態下において、 $\text{O}_2$  : 5%、キャリアガス :  $\text{N}_2$  の被測定ガス中の $\text{NO}_x$ 成分たる $\text{NO}$ を0.8~40ppmに変化させたときの測定電極46と基準電極48との間における起電力の変化が、図9に示されている。この図9の結果からも明らかなように、 $\text{NO}$ 濃度が1~10ppmの範囲内で起電力は、約50mV変化し、これにより、被測定ガス中の $\text{NO}$ 濃度が低濃度であっても、電位差計50にて、大きな信号変化として検出し得るのである。

【0068】なお、このような、起電力の測定によって $\text{NO}$ 濃度を求める場合において、測定電極46に対する拡散抵抗を制御することによって、 $\text{NO}$ に対する感度や測定レンジを選択することが可能である。図9に示される結果において、曲線（a）は、電極厚：20 $\mu\text{m}$ 、気孔率：20%の多孔質サーメットからなる測定電極46そのものの拡散抵抗の場合である。曲線（b）は、曲線（a）で示した測定電極の上に、気孔率：10%、厚み：20 $\mu\text{m}$ の多孔質ジルコニア層を設けた場合であり、曲線（a）に比べて感度が高い。このように測定電極46上に多孔質アルミナ層や多孔質ジルコニア層等の多孔質の拡散律速部を積層して設けること等によって、拡散抵抗を高めると、 $\text{NO}$ に対する感度が上昇する一方、濃度の高い領域の測定が困難となるのである。電極で還元された $\text{O}_2$ は、電極部に溜まり易くなり、酸素濃度が上がり易くなるのであり、このため、起電力の変化は大きくなるものの、還元により発生した $\text{O}_2$ で電極部の酸素濃度が上がり易いため、一定の酸素濃度を越える

と還元が起こらなくなるのであり、それ故、濃度の高い領域の測定が困難となるのである。従って、如何なる領域のNO濃度を測定するかによって、かかる拡散抵抗を適宜設定することにより、感度や測定レンジを決める必要があるのである。

【0069】なお、以上の具体例では、何れも、被測定ガス成分としてNO<sub>x</sub>が対象とされているが、勿論、本発明が、被測定ガス中に存在する酸素の影響を受けるNO<sub>x</sub>以外の他の結合酸素含有ガス成分、例えばH<sub>2</sub>OやCO<sub>2</sub>等の測定にも、有効に適用され得るものであることは、言うまでもないところである。

【0070】また、本発明が、当業者の知識に基づいて、種々なる変更、修正、改良等を加えた態様において実施され得ることは言うまでもないところであり、更に、そのような実施態様が、本発明の趣旨を逸脱しない限りにおいて、何れも、本発明の範疇に属するものであることが理解されるべきである。

#### 【0071】

【発明の効果】以上の説明から明らかなように、本発明に従う被測定ガス中の所定ガス成分の測定方法及び測定装置によれば、被測定ガス中の酸素濃度、或いはその変化に何等の影響をも受けることなく、特に、被測定ガス中の酸素濃度が高濃度になっても、目的とする被測定ガスの濃度に対応する安定したポンプ電流や起電力を得ることが出来、以てかかる被測定ガス成分濃度を正確に測定することが出来ることとなったのであり、また連続的に応答性がよく、且つ長時間正確に測定可能と為し得たのである。

【0072】また、本発明によれば、被測定ガス中の酸素濃度による影響が解消されることによって、S/N比が大きくなり、低濃度の被測定ガス成分でも測定が可能となるのであり、特に、結合酸素を有する被測定ガス成分の還元乃至は分解によって発生する酸素にて規定される雰囲気酸素分圧に対応した起電力を検出せしめることにより、被測定ガス成分が低濃度でも、大きな起電力変化、即ち信号変化が得られ、正確な測定が容易となる特徴を発揮するものである。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に従う測定装置に係るNO<sub>x</sub>センサの一具体例を示す説明図であって、(a)は、その平面説明図であり、(b)は、(a)のA-A断面における要部拡大説明図である。

【図2】被測定ガス中の酸素濃度に対する、NO<sub>x</sub>センサの起電力変化及びポンプ電流の変化の一例を示すグラ

フである。

【図3】本発明に従う測定装置における、被測定ガス中の酸素濃度に対する起電力変化及びポンプ電流の変化の一例を示すグラフである。

【図4】第二の電気化学的ポンプセルを作動せしめた場合とそれを作動せしめない場合とにおける、被測定ガス中の酸素濃度とポンプ電流との関係の一例を示すグラフである。

【図5】本発明に従う測定装置を用いて得られた、被測定ガス中の酸素濃度とポンプ電流との関係の一例を示すグラフである。

【図6】本発明に従う測定装置の変形例の一つを示す、図1(b)に対応する断面説明図である。

【図7】本発明に従う測定装置の他の変形例を示す、図1(b)に対応する断面説明図である。

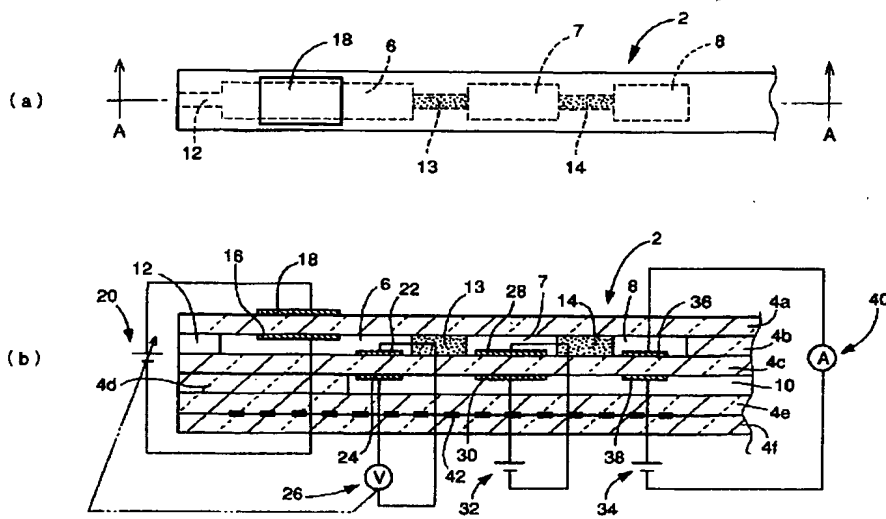
【図8】本発明に従う測定装置の他の具体例を示す、図1(b)に対応する断面説明図である。

【図9】本発明に従って得られる被測定ガス中のNO濃度と起電力との関係の一例を示すグラフである。

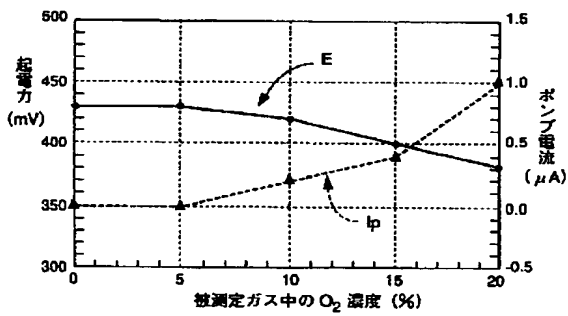
#### 【符号の説明】

- 2 センサ素子
- 4 a、4 b、4 c、4 d、4 e、4 f 固体電解質層
- 6 第一の内部空所
- 7 第二の内部空所
- 8 第三の内部空所
- 9 合体内部空所
- 10 基準空気導入通路
- 12 第一の拡散律速通路
- 13 第二の拡散律速通路
- 14 第三の拡散律速通路
- 16 第一内側ポンプ電極
- 18 第一外側ポンプ電極
- 20 可変電源
- 22、46 測定電極
- 24、48 基準電極
- 26、50 電位差計
- 28 第二内側ポンプ電極
- 30 第二外側ポンプ電極
- 32、34 直流電源
- 36 第三内側ポンプ電極
- 38 第三外側ポンプ電極
- 40 電流計
- 42 ヒータ
- 44 共通極

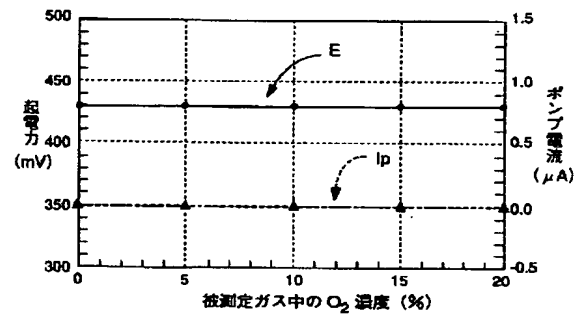
【図1】



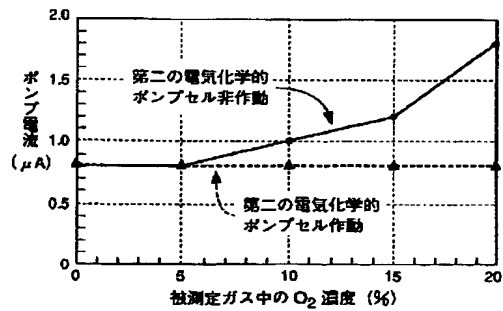
【図2】



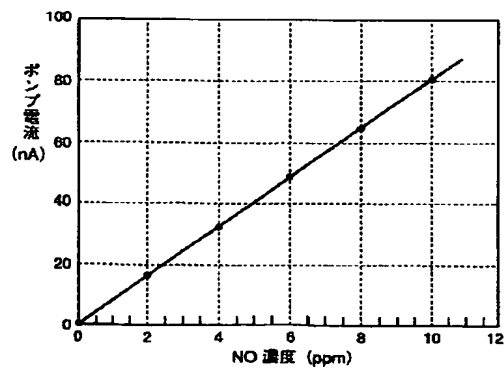
【図3】



【図4】

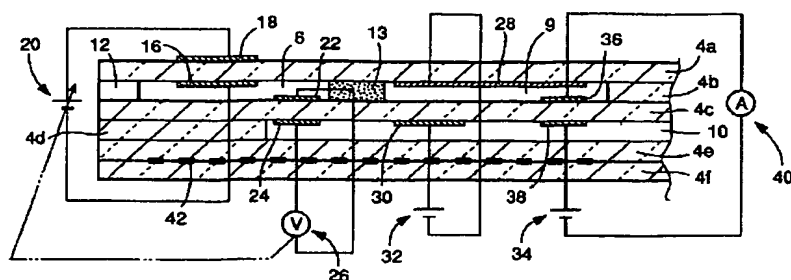


【図5】

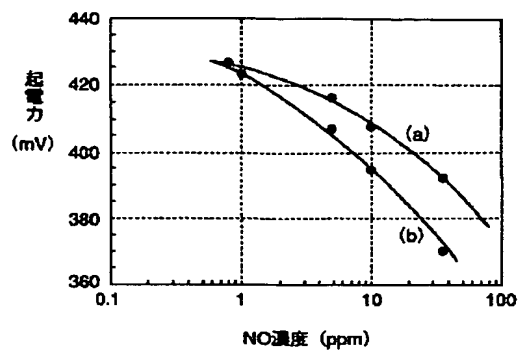




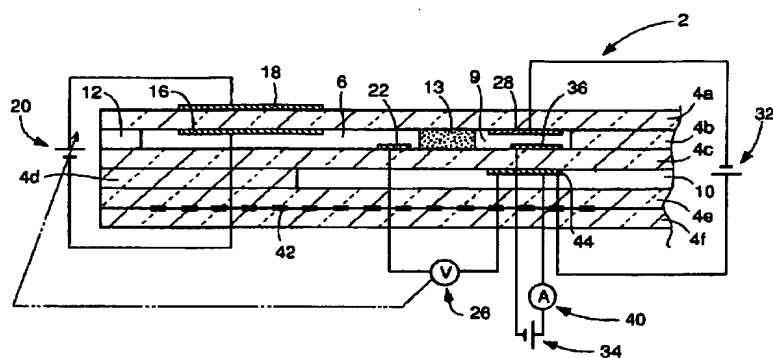
【図6】



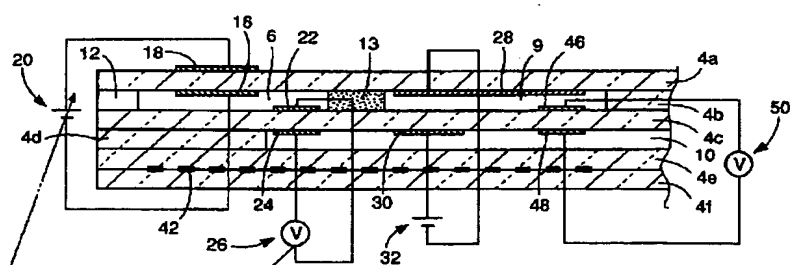
【図9】



【図7】



【図8】



フロントページの続き

(72)発明者 村瀬 隆生

愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日

本碍子株式会社内